

## Apparatus for generating fluorine gas

**Publication number:** CN1441857

**Publication date:** 2003-09-10

**Inventor:** TETSUO TOJO (JP); JIRO HIRAIWA (JP); HITOSHI TAKEBAYASHI (JP)

**Applicant:** TOYO TANSO CO (JP)

**Classification:**





**- international:** C25B1/24; C25B11/08; C25B15/02; C25B1/00; C25B11/00; C25B15/00; (IPC1-7): C25B1/24; C25B11/02; C25B11/08; C25B15/02

**- European:** C25B1/24B; C25B15/02

**Application number:** CN20018007654 20010406

**Priority number(s):** JP20000111929 20000407; JP20010074043 20010315; WO2001JP02976 20010406

**Also published as:**

 EP1283280 (A1)  
 WO0177412 (A1)  
 US6818105 (B2)  
 US2003047445 (A)  
 TW247051B (B)

**Report a data error he**

Abstract not available for CN1441857

Abstract of corresponding document: **EP1283280**

A fluorine gas generating apparatus for generating fluorine gas of high purity by electrolysis of a mixed molten-salt comprising hydrogen fluoride, the fluorine gas generating apparatus comprising an electrolytic cell which is separated into an anode chamber 5 and a cathode chamber 7 by a partition wall 28, and pressure keeping means 50 for supplying gas to the anode chamber 5 and the cathode chamber 7, respectively, to keep an interior of the anode chamber 5 and an interior of the cathode chamber 7 at a certain pressure.

0342828

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01807654.8

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C25B 1/24

C25B 15/02 C25B 11/02

C25B 11/08

[43] 公开日 2003 年 9 月 10 日

[11] 公开号 CN 1441857A

[22] 申请日 2001.4.6 [21] 申请号 01807654.8

[30] 优先权

[32] 2000. 4. 7 [33] JP [31] 111929/2000

[32] 2001. 3. 15 [33] JP [31] 74043/2001

[86] 国际申请 PCT/JP01/02976 2001. 4. 6

[87] 国际公布 WO01/77412 日 2001. 10. 18

[85] 进入国家阶段日期 2002. 9. 30

[71] 申请人 东洋炭素株式会社

地址 日本大阪府大阪市

[72] 发明人 东城哲朗 平岩次郎 竹林仁  
多田良臣

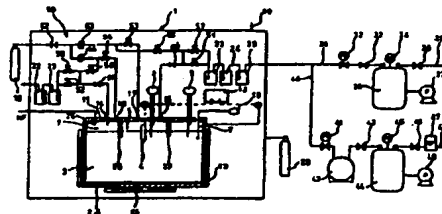
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 张天安

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 9 页

[54] 发明名称 氟气发生装置

[57] 摘要

一种对含氟化氢的混合熔融盐进行电解而生成高纯度的氟气用的氟气发生装置, 由以下部分构成: 被隔板 28 分成阳极室 5 和阴极室 7 的电解槽; 分别向上述阳极室 5 和上述阴极室 7 供给气体, 且将上述阳极室 5 和上述阴极室 7 维持在既定压力的压力维持机构 50。



ISSN 1008-4274

1. 一种氟气发生装置，是将含氟化氢的混合熔融盐电解生成高纯度的氟气用的氟气发生装置，它由以下部分构成：被隔板分成阳极室和阴极室的电解槽；分别向上述阳极室和上述阴极室供给气体，且  
5 将上述阳极室和上述阴极室内维持在既定压力的压力维持机构。

2. 一种氟气发生装置，是将含氟化氢的混合熔融盐电解生成高纯度的氟气用的氟气发生装置，它由以下部分构成：被隔板分成阳极室和阴极室的电解槽；分别向上述阳极室和上述阴极室供给气体，且  
10 将上述阳极室和上述阴极室内维持在既定压力的压力维持机构；收放上述电解槽，且可以控制氛围的壳体；收放于上述壳体内，用于去除上述电解槽产生的氟气中的微粒的过滤器。

3. 如权利要求 1 所述的氟气发生装置，在上述电解槽的上述阳极室和上述阴极室的至少一方上，配有检测熔融盐液面变动的上限水平和下限水平用的液面检测机构。

15 4. 如权利要求 1 所述的氟气发生装置，上述压力维持机构具有根据设在上述电解槽的上述阳极室和上述阴极室的至少一方上的检测熔融盐液面变动的上限水平和下限水平用的液面检测机构的检测结果进行开关，向上述阳极室和上述阴极室内供给气体或排出气体的电磁阀。

20 5. 如权利要求 1 所述的氟气发生装置，上述含氟化氢的混合熔融盐是 KF-HF 体系，该氟气发生装置具有进行上述含氟化氢的混合熔融盐的温度调节的温度调节机构。

6. 如权利要求 1 所述的氟气发生装置，通过上述压力维持机构供给的气体是稀有气体。

25 7. 如权利要求 1 所述的氟气发生装置，配置于上述阳极室及上述阴极室中的阳极和阴极是镍。

8. 如权利要求 1 所述的氟气发生装置，上述电解槽是由金属制成。

9. 如权利要求 1 所述的氟气发生装置，上述电解槽是圆筒状的。

30 10. 如权利要求 1 所述的氟气发生装置，上述电解槽用金属制成，作为阴极。

11. 如权利要求 1 所述的氟气发生装置，上述电解槽用金属制成

圆筒状, 作为阴极。

12. 如权利要求 1 所述的氟气发生装置, 上述电解槽由对氟气具有耐腐蚀性的树脂制成。

13. 如权利要求 1 所述的氟气发生装置, 上述电解槽由对氟气具有耐腐蚀性的树脂制成, 呈方筒状。

14. 如权利要求 1 所述的氟气发生装置, 上述电解槽由对氟气具有耐腐蚀性的树脂制成方筒状, 至少一个侧面开关自由地进行螺纹配合。

15. 如权利要求 1 所述的氟气发生装置, 上述电解槽由对氟气具有耐腐蚀性的树脂制成方筒状, 至少一个侧面用透明的树脂制成, 其余的面用氟系树脂制成。

16. 如权利要求 2 所述的氟气发生装置, 在上述电解槽的上述阳极室和上述阴极室的至少一方上, 配有检测熔融盐液面变动的上限水平 and 下限水平用的液面检测机构。

17. 如权利要求 2 所述的氟气发生装置, 上述压力维持机构具有根据设在上述电解槽的上述阳极室和上述阴极室的至少一方上的检测熔融盐液面变动的上限水平和下限水平用的液面检测机构的检测结果进行开关, 向上述阳极室和上述阴极室内供给气体或排出气体的电磁阀。

18. 如权利要求 2 所述的氟气发生装置, 上述含氟化氢的混合熔融盐是 KF-HF 体系, 该氟气发生装置具有进行上述含氟化氢的混合熔融盐的温度调节的温度调节机构。

19. 如权利要求 2 所述的氟气发生装置, 通过上述压力维持机构供给的气体是稀有气体。

20. 如权利要求 2 所述的氟气发生装置, 配置于上述阳极室及上述阴极室中的阳极和阴极是镍。

21. 如权利要求 2 所述的氟气发生装置, 上述电解槽是由金属制成。

22. 如权利要求 2 所述的氟气发生装置, 上述电解槽是圆筒状的。

23. 如权利要求 2 所述的氟气发生装置, 上述电解槽用金属制成, 作为阴极。

24. 如权利要求 2 所述的氟气发生装置, 上述电解槽用金属制成圆筒状, 作为阴极。

25. 如权利要求 2 所述的氟气发生装置, 上述电解槽由对氟气具有耐腐蚀性的树脂制成。

26. 如权利要求 2 所述的氟气发生装置, 上述电解槽由对氟气具有耐腐蚀性的树脂制成, 呈方筒状。

5      27. 如权利要求 2 所述的氟气发生装置, 上述电解槽由对氟气具有耐腐蚀性的树脂制成方筒状, 至少一个侧面开关自由地进行螺纹配合。

28. 如权利要求 2 所述的氟气发生装置, 上述电解槽由对氟气具有耐腐蚀性的树脂制成方筒状, 至少一个侧面用透明的树脂制成, 其  
10      余的面用氟系树脂制成。

29. 如权利要求 2 所述的氟气发生装置, 配设有对通过上述过滤器的气体加压或减压的气体管道, 在上述气体管道上设有加压或减压装置和贮藏机构。

## 氟气发生装置

## 技术领域

- 5 本发明涉及氟气发生装置，特别是涉及生成用于半导体等制造工程的杂质极少的高纯度氟气的氟气发生装置。

## 背景技术

- 以往，氟气是例如在半导体制造领域不可欠缺的基本气体。而且，还有其自身应用的场合。特别是以氟气为基础合成三氟化氟气（以下称  $\text{NF}_3$  气）等，把它作为半导体的清洗气体和干蚀刻用气体的需要急速上升。而且，氟化氟气体（以下称  $\text{NeF}$  气）、氟化氩气体（以下称  $\text{ArF}$  气）、氟化氪气体（以下称  $\text{KrF}$  气）等是半导体集成电路的图案形成时用的激光激光器振荡用气体，其原料多用稀有气体和氟气的混合气体。

- 15 用于半导体制造的氟气和  $\text{NF}_3$  等气体要求是杂质少的高纯度气体。而且，在半导体等制造现场是从充有氟气的储气瓶中取出必要量的气体使用。因此，储气瓶的保管场所、气体安全性的确保和纯度的维持等管理是非常重要的。还有，由于  $\text{NF}_3$  气体在供给方面，最近存在着需要量急增的问题，所以还存在着必须有一定量的库存的问题。
- 20 如果考虑这些情况的话，与其使用高压的氟气，还不如设置有需要的、在线的使用氟气发生装置的场所更好。

- 通常，氟气是按图 9 所示由电解槽生成。电解槽主体 201 的材质通常使用 Ni、蒙乃尔合金、碳素钢等。还有，在槽底为防止生成的氢气和氟气混合而设有由聚四氟乙烯等制成的底板 212。氟化钾—氟化氢体系（以下称  $\text{KF-HF}$  体系）的混合熔融盐作为电解液 202 充满于电解槽主体 201 中。而且，由蒙乃尔合金形成的裙部 209 将其分离为阳极室 210 和阴极室 211。在收放于该阳极室 210 内的石墨或镍（以下称 Ni）阳极 203 和收放在阴极室 211 内的 Ni 阴极 204 之间施加电压，通过电解生成氟气。再者，生成的氟气由发生口 208 排出，在阴极一侧生成的氢气由氢气排出口 207 排出。但是，存在由于电解时生成的四氟化碳气体（以下称  $\text{CF}_4$  气）和由电解液蒸发的氟化氢气体（以下称  $\text{HF}$  气）等的混入而难以得到纯度高的氟气的问题。
- 30

因此，本发明的目的在于提供一种能够稳定地生成高纯度的氟气的氟气发生装置。

#### 发明的公开

为了解决上述课题，本发明的氟气发生装置是为了将含有氟化氢的混合熔融盐电解生成高纯度的氟气的氟气发生装置，具有由隔板分成阳极室和阴极室的电解槽、和分别向上述阳极室及上述阴极室供给气体而使上述阳极室和阴极室内部维持在既定压力的压力维持机构。

通过压力维持机构使阳极室和阴极室内通常维持在一定压力。因此，将作为载气的稀有气体导入氟气内，能够迅速地实现既定的氟浓度和流量。特别是能够达到从电解槽开始工作时就可迅速地使用气体的状态。而且，由于阳极室和阴极室的内部维持在既定的压力，所以能够防止空气等从外部进入，能够稳定地生成高纯度的氟气。另外，本发明所说的维持在既定的压力下包含与外部环境没有压力差的状态（例如，在大气压下使用）。

还有，本发明的氟气发生装置是为了将含有氟化氢的混合熔融盐电解生成高纯度的氟气的氟气发生装置，它具有由隔板分离成阳极室和阴极室的电解槽、分别向上述阳极室和上述阴极室供给气体使上述阳极室和上述阴极室内部维持在既定压力下的压力维持机构、收放上述电解槽且能够控制氛围的壳体、收放于上述壳体内用于除去由上述电解槽生成的氟气中的微粒的过滤器。

能够控制电解槽周围的气氛，就能够确实地防止二氧化碳等气体进入电解槽内。正因为如此，所以它能够抑制由氟气和二氧化碳气反应生成的  $CF_4$  气体的生成，能够得到高纯度的氟气。而且，即使发生从电解槽泄漏氟气的情况，也不用担心泄漏到外部。而且由过滤器能够确实地除去由于电解过程中电解液的飞溅而产生的微粒。因此，过滤器最好能耐氟气腐蚀，例如可以使用烧结蒙乃尔合金、烧结耐热耐蚀镍基合金等。而且，收放电解槽的壳体最好能耐氟气腐蚀，例如最好是由碳素钢等金属、氟乙烯等制成。

还有，本发明的氟气发生装置，在上述电解槽的上述阳极室和上述阴极室的至少一方上，设有检测熔融盐的液面变动的上限水平和下限水平的液面检测机构。

即使在不能目视电解槽内部的状态下，也能够把握收装于电解槽

内的电解液的液面高度。因此，能够使电解液的高度始终保持在一定的水平，能够防止电解液的逆流等。而且，由于把此液面检测机构和电极的电源控制机构联动，所以在电解液的液面水平出现异常时可停止电解。

- 5 还有，本发明的氟气发生装置，在上述压力维持机构上配备有根据上述液面检测机构的检测结果进行开关，向上述阳极室和上述阴极室内供气或排气的电磁阀。

它可以根据电解液的液面高度，根据检测通向阳极室和/或阴极室内的气体的供给或排出的检测结果自动地进行。因此，可以将电解液的液面始终保持在一定高度，可以生成稳定的氟气。

10 还有，本发明的氟气发生装置，上述含氟化氢的混合熔融盐是KF-HF 体系，具备调节上述含氟化氢的混合熔融盐温度的温度调节机构。

能够把电解过程中电解槽内的混合熔融盐的温度始终维持在一定温度。因此，能够高效地生成氟气。

15 还有，本发明的氟气发生装置，由上述压力维持机构供给的气体是稀有气体。

把生成的气体用例如氟气(Ne 气)、氩气(Ar 气)、氙气(Xr 气)等气体稀释，成为任意混合比的混合气体，可以作为用于半导体集成电路图案形成时激元激光器振荡用气体使用。

20 还有，本发明的氟气发生装置的配置于上述阳极室和上述阴极室中的阳极和阴极是Ni。

由于用 Ni 阳极，所以没有在使用石墨电极进行电解的场合产生的碳粒子脱落。因此，没有碳和氟气反应生成的  $CF_4$  的混入，可以生成高纯度的氟气。而且，也能够防止作为石墨电极特有的极化现象的阳极效应的发生。另外，如果阴极也用 Ni，由于在 Ni 表面形成氢氧化物和氧化物，故表面能比铁阴极少，生成的氢气的气泡变大，能够防止和氟气的混合。而且，可以使阳极和阴极间的距离靠近，可以使电解槽小型化。

30 还有，本发明的氟气发生装置的上述电解槽是由金属制成的。

由于电解槽的主体和连接件使用强度高、气密性高的 Ni、蒙乃尔合金、纯铁、不锈钢等金属，所以能够防止电解槽的气体泄漏。即使



是例如使电解槽内为比大气压高 0.1Mpa 的压力下的氟气氛围的场合，氟气也不会泄漏。

还有，本发明的氟气发生装置的上述电解槽是圆筒状的。

通过温度调节机构，可从全周均匀地加热电解槽。而且，由于电极配置成同心圆状，所以电解槽内的电流分布也是一样的，可以稳定地电解。

还有，本发明的氟气发生装置的上述电解槽是由金属制成，作为阴极。

由于可将电解槽作为阴极，不必另外设置阴极，故可使电解槽小型化。因此，能够在任意场所设置氟气发生装置。因此，可以在例如半导体制造工程的生成线上等需要的场所，即在生产线上设置。

还有，本发明的氟气发生装置的上述电解槽是由金属制成圆筒形，作为阴极。

通过温度调节机构，可从全周均匀地加热电解槽。而且，由于电极配置成同心圆状，所以电解槽内的电流分布也是一样，可以稳定地电解。另外，由于可将电解槽作为阴极，不必另外设置阴极，故可使电解槽小型化。

还有，本发明的氟气发生装置的上述电解槽是由对氟气具有耐腐蚀性的树脂制成的。

由于电解槽由耐腐蚀性的树脂制成，电解槽不易被生成的氟气腐蚀。特别是在氟气生成量少的场合，电解槽几乎不腐蚀。在这里，电解槽的构造材料可以使用对氟气具有耐腐蚀性的聚四氟乙烯树脂等氟系树脂和聚四氟/全氟代烷基乙烯醚共聚物、三甲基戊烯等树脂。

还有，本发明的氟气发生装置的上述电解槽是由对氟气具有耐腐蚀性的树脂制成，呈方筒状。

即使是用树脂制成电解槽的情况下，也能够具有高的机械强度。

还有，本发明的氟气发生装置的上述电解槽是由对氟气具有耐腐蚀性的树脂制成的方筒状，至少一个侧面开关自由地进行螺纹配合。

能够容易地进行电解槽内的混合熔融盐和电极等的更换。而且，由于一个侧面是进行螺纹配合，所以可以提高密闭性，同时还能够提高电解槽的强度。

还有，本发明的氟气发生装置的上述电解槽是由对氟气具有耐腐蚀

蚀性的树脂制成方筒状，至少一个侧面由透明的树脂制成，其余的面用氟系树脂制成。

能够在电解过程中看到电解槽内，即使是用 Ni 作为电极的电解槽，也可以确认电解时由电极产生的淤渣的量。而且，能够看到电解时电解液的液面水平，可以利用液面检测机构进行液面水平的控制，同时可确实把握液面水平。

还有，本发明的氟气发生装置配设有对通过上述过滤器的气体加压或者减压的气体管道，在上述气体管道上设有加压或减压装置及贮藏机构。

能够适宜地提供氟气、达到规定的压力，而且利用附设的压力调整阀可防止反应体系的压力变动引起的电解液的液面变动，所以可以稳定地供给必要量的氟气。

#### 附图的简单说明

图 1 是本发明的氟气发生装置的模式图。图 2 是为了说明本发明的氟气发生装置的实施方式的一例的配设于电解槽上的压力维持机构的动作和电解槽内电解液的液面高度的关系的图。图 3 表示的是电解液的液面 3A 下降，3B 上升，用液面探针 8 或 9 检测这些异常，并关闭电磁阀 51、52、53、54 的图。图 4 表示的是持续图 3 的状态下，为了消除液面异常，打开放出阳极室气体的电磁阀 57 和向阴极室导入气体的电磁阀 56 的图。图 5 表示的是电解液的液面 3A 上升，3B 下降，用液面探针 8 或 9 检测这些异常，并关闭电磁阀 51、52、53、54 的图。图 6 表示的是持续图 5 的状态下，为了消除液面异常，打开向阳极室导入气体的电磁阀 55 和放出阴极室气体的电磁阀 58 的图。图 7 是表示本发明的氟气发生装置的其它实施方式例的模式图。图 8 表示的是图 7 所示的实施方式的一例的氟气发生装置使用的加热器形状一例的立体图。图 9 是以往使用的氟气发生装置的模式图。

#### 实施发明的优选方式

以下，根据附图说明本发明的实施方式的一例。

在图 1 上，符号 1 是能够控制氛围的壳体，符号 2 是电解槽，符号 3 是由 KF-HF 系统混合熔融盐形成的电解液，符号 4 是 Ni 阳极，符号 5 是阳极室，符号 7 是阴极室，符号 8 是检测压力变动引起阳极室 5 的液面水平异常用的检测机构即液面探针，符号 9 是检测压力变

动引起阴极室 7 的液面水平异常用的检测机构即液面探针, 符号 10 是电解液的温度检测机构, 符号 20 是对壳体 1 内的氛围进行控制的储气瓶, 符号 21 是临时贮存由阴极产生的氢气的空塔, 符号 22 是为了从氢气中除去 HF 而填充了 NaF 等的 HF 吸收塔, 符号 23 是临时贮存由阳极产生的氟气的空塔, 符号 24 是为了从氟气中除去 HF 而填充了 NaF 等的 HF 吸收塔, 符号 25 是配备有除去氟气中含有的微粒用的由烧结蒙乃尔合金、烧结耐热耐蚀镍基合金等制成的过滤器的过滤塔。而且, 在壳体 1 上还配设有使通过过滤塔 25 的气体加压或者减压的气体管道 31、40。

10 电解槽 2 由 Ni、蒙乃尔合金、纯铁、不锈钢等金属制成, 整体形成圆筒状。电解槽 2 被 Ni 或蒙乃尔合金制成的隔板 28 分成阳极室 5 和阴极室 7。阳极室 5 配置有由 Ni 制成的阳极 4。而且, 电解槽 2 自身作为阴极 6。因此, 为了防止阴极产生的氢气和阳极产生的氟气的混合, 附设由聚四氟乙烯等制成的底板 65。阳极 4 和隔板 28 的距离及隔板 28 和电解槽 2 的侧壁之间的距离最好大致相同。这样, 可以抑制由于去极化作用而使隔板 28 溶解, 可以取得电解槽 2 的寿命延长的效果。阳极 4 和阴极 6 构成的电解槽 2 为了各自通电而连接于电源 13 上。在电解槽的上盖 11 上设有对阳极室 5 和阴极室 7 内加压的压力维持机构、即来自加压储气瓶 18 的净化气体的出入口 15、17; 20 阳极室 5 产生的氟气的发生口 16; 阴极室 7 产生的氢气的发生口 14。而且, 电解槽 2 设有加热电解槽 2 内部的温度调节机构。温度调节机构控制电解槽 2 内的温度, 由以下几部分构成: 紧密地设在电解槽 2 周围的加热器 12; 与其加热器 12 相连地设于壳体 1 外部的能够进行一般的 PID 控制的温度控制器 (图示省略); 设于阳极室 5 或阴极室 7 的任意一方上的热电偶等温度检测机构 10。还有, 在加热器 12 的周围 25 设有未图示的保温材料。加热器 12 可以是带状的、镍铬合金线等, 虽然其形态没有特殊的限定, 但最好是覆盖电解槽 2 全周那样的形状。

使用 Ni 作为阳极 4。由于用 Ni 作为阳极 4, 故可以防止 CF<sub>4</sub> 气体混入生成的氟气中, 并且不会产生阳极效应。还有, 由于电解槽 2 由 30 Ni、蒙乃尔合金、纯铁、不锈钢等金属制成, 故电解槽 2 成为阴极 6, 不需要另外设置阴极, 所以可以将电解槽 2 主体的尺寸小型化。

还有, 在阳极室 5 和阴极室 7 上各设有一对长短不同的液面探针

8、9, 据此检测电解液 3 的液面水平。此液面探针 8、9 连接于未图示的电力控制器上, 可以在液面水平的变动达到所容许的上限或下限时停止电解。还有, 这一对长短不同的液面探针 8、9 设于阳极室 5 和阴极室 7 两室内, 但也可以设在任意一室内。

5 将阳极室 5 和阴极室 7 内的压力维持在一定压力以上的压力维持机构 50 由以下几部分构成: 根据液面探针 8、9 检测结果开关从加压储气瓶出来的气体, 向电解槽 2 内供气或排气的电磁阀 51、52、53、54、55、56、57、58; 对该压力维持机构 50 的气体管道进行开关的手动阀 60、61、62; 以及能够将通过气体管道内的气体流量设定为预先给定的流量的流量计 63、64。根据此压力维持机构, 阳极室 5 和阴  
10 极室 7 内的压力始终维持在高出大气压 0.01Mpa 的高压。因此, 电解生成的氟气和氢气从电解槽 2 内被压出, 由各自的发生口 16、14 排出。象这样, 压力维持机构 50 将阳极室 5 和阴极室 7 内的压力维持在一定压力以上, 电解生成的气体从电解槽 2 排出的同时, 通过将电  
15 解槽 2 内的压力维持得稍高于大气压, 以防止外界气体进入电解槽 2 内。

还有, 作为高压储气瓶 18 用的气体, 只要是惰性气体就可以, 没有特殊的限定。例如, 若使用 Ar 气、Ne 气、Kr 气、Xe 气等稀有气体中的一种以上, 可以容易地得到任意混合比的氟气和这些稀有气体的混合气体。因此, 可以作为半导体制造等领域的集成电路的图案形  
20 成用的激光器的振荡用线源, 可以在半导体制造领域的生产线上配置本发明的氟气发生装置, 在生产线上必要时适宜地供给氟气。

空塔 21、23 用于除去在电解时包含在分别从阳极室 5 和阴极室 7 放出的氟气和氢气内的电解液 3 的飞沫。因此, 它们最好是由对氟气及氟化氢具有耐腐蚀性的材料制成。例如, 不锈钢、蒙乃尔合金、Ni、氟系树脂等。  
25

吸收塔 22、24 内部收装有 NaF, 除去含在排出的氟气或氢气中的 HF。此吸收塔 22、24 也同空塔 21、23 一样, 最好是由对氟气及氟化氢具有耐腐蚀性的材料制成。例如, 不锈钢、蒙乃尔合金、Ni、氟系树脂等。  
30

过滤塔 25 配设在吸收塔 24 的下游侧, 在内部设有由烧结蒙乃尔合金或烧结耐热耐蚀镍基合金制成的过滤器。通过此过滤器, 可除去

含在从阳极室 5 排出来的氟气中的电解液 3 和 Ni 以及铁的络合物形成的微粒。

收放这些，并可以控制氛围的壳体 1 最好是由和氟气不产生反应的材料制成。例如，可以使用不锈钢等金属和氟乙烯等树脂。此壳体 1，为了能够控制壳体 1 内的氛围，具有控制氛围用的储气瓶 20 和排气口 19。这样就可以控制壳体 1 内的氛围，可以生成高纯度的氟气。另外，壳体 1 也可以内装于半导体制造工场等用的储气瓶用壳体内。

在配设于此壳体 1 内的加压管 40 上设有压力调整阀 41、加压器 42、作为贮藏机构的缓冲罐 44、压力计 45、带有流量调节功能的流量计（以下称质量流量计）47 及真空泵 48。电解槽 2 产生的气体在加压器 42 内加压。此时压力调整阀 41 防止电解槽 2 内减压。缓冲罐 44 由压力计 45 和阀门 43、46，质量流量计 47 控制气体的进出。然后，使用氟气时，由出口 49 取出。

还有，减压管 31 上设有压力调整阀 32、作为减压下的贮藏装置的缓冲罐 35、压力计 34 及真空泵 37 等。缓冲罐 35 由真空泵 37 控制压力，由压力计 34 和阀门 33 或 36 调节压力，控制氟气的进出。压力调整阀 32 防止电解槽 2 内减压。然后，使用氟气时从出口 38 取出。象这样，由于本发明设有贮藏由电解生成的氟气的机构，因此在必要时可提供所希望量的氟气，成为可以配设于半导体制造设备的生产线上的在线氟气发生装置。另外，这些减压管 31 或者加压管 40 可以适当地配设，本发明的氟气发生装置对这些没有限定。在这里，构成加压器 42，压力调整阀 41、32，缓冲罐 35、44 等管线的部件最好是由对氟气具有耐腐蚀性的材料制成。加压器 42，压力调整阀 41、32 最好用 Ni 制成，缓冲罐 35、44 和管道用不锈钢合适。这样，可以防止氟气引起的腐蚀等。

下面，一边参照图 2 至图 6，一边就氟气发生时电解槽 2 内的状态及压力维持机构 50 的动作进行说明。还有，在以下的图中，涂满黑色的阀门表示阀门打开，气体流通的状态。白色的阀门表示阀门关闭，气体不流通的状态。

图 2 是表示正常电解时电解槽 2 内的电解液 3 的状态和压力控制机构 50 的各阀门的开关状态的图。在图 2 中，涂满黑色的电磁阀 51、52、53、54 和手动阀 60、61、62 及流量计 63、64 表示呈打开状态，

表示在此管道中气体在流通。气体由流量计 63、64 调整其流量, 伴随既定量的载气在气体管道内流动。还有, 如图 2 所示, 在电解正常进行的状态下, 电解槽 2 内的阳极室 5 和阴极室 7 内的的电解液 3 的高度呈同一水平。

5        在电解过程中, 在例如由于电解液 3 的飞沫等的蓄积引起氢气管道闭塞, 在阳极室 5, 阳极室 5 内的压力升高的状态, 或者在由于阴极室 7 的压力下降, 阳极室 5 的电解液 3A 的水平面比阴极室 7 的电解液 3B 的液面低的场合, 根据设于阳极室 5 及阴极室 7 的液面探针 8、9 检测液面水平 3A、3B 的异常。

10       于是, 根据液面探针 8 或 9 的信号, 如图 3 所示, 由控制各电磁阀 51、52、53、54、55、56、57、58 的控制机构 (图示省略), 关闭电磁阀 51、52、53、54、气体停止流动。与此同时, 根据来自控制机构的信号, 中断电解的电源 13, 电解停止。

      若电解停止, 出口部分的电磁阀 57 短时间开启, 阳极室 5 内的  
15       氟气从设于电解槽 2 的上盖 11 上的氟气发生口 16 排出。与此同时, 电磁阀 56 也短时间开启, 净化气体经由氟气发生口 14 导入阴极室 7 内, 此状态如图 4 所示。因此, 若电解液 3 的阳极室 5 和阴极室 7 的液面水平回到同一水平, 则电磁阀 56、57 关闭, 电磁阀 51、52、53、54 开启 (参照图 2), 电解再次开始。

20       还有, 在电解过程中, 由于电解液 3 的飞沫等的蓄积引起氢气管道的闭塞, 而使阴极室 7 内的压力升高, 或者使阳极室 5 内的压力下降。电解液 3 的液面水平为阳极室 5 的一方比阴极室 7 的高。在这种场合, 用液面探针 8、9 检测液面水平 3A、3B 的异常。

      于是, 根据液面探针 8 或 9 的信号, 如图 5 所示, 电磁阀 51、52、  
25       53、54 被关闭, 气体管道内的气体停止流动。与此同时, 根据来自控制机构的信号, 电解的电源 13 也中断, 电解停止。

      接着, 如图 6 所示, 电磁阀 58 短时间开启, 阴极室 7 内的氢气  
      从设于电解槽的上盖 11 上的氢气发生口 14 排出。与此同时, 电磁阀  
      55 也短时间开启, 净化气体经由氟气发生口 16 导入阳极室 5 内。因  
30       此, 若电解液 3 的阳极室 5 和阴极室 7 的液面水平回到同一水平, 则  
      电磁阀 55、58 关闭, 电磁阀 51、52、53、54 开启 (参照图 2), 电解  
      再次开始。

象上述那样，电磁阀 51、52、53、54、55、56、57、58 根据设于阳极室 5 及阴极室 7 上的液面探针 8、9 的液面检测信号恰当地开关，将电解液 3 的液面水平始终控制在液面探针 8、9 的上限和下限之间的一定范围内。因此，可以进行稳定地电解，稳定地供给氟气。

5 下面，就本实施方式例的氟气发生装置的氟气生成方法进行说明。

首先，将不锈钢等金属加工成图 1 所示的圆筒状，作为电解槽 2。而且，作为上盖 11，设有气体发生口 14、16 及净化气体出入口 15、17，HF 导入口 26。在此上盖 11 的电解槽 2 的一侧，中心部分形成将  
10 电解槽 2 内部分成的阳极室 5 和阴极室 7 的隔板 28。此隔板 28 可以和上盖 11 形成一体，也可以以后通过焊接等组装起来。而且，在上盖 11 的中心部位安装有 Ni 阳极 4。还在阳极室 5 和阴极室 7 内安装检测液面用的长短不同的一对液面探针 8、9。再有，在阴极室 7 内安装有电解液 3 的温度管理用的热电偶 10。然后，加热、熔融，填充构成  
15 电解液 3 的粉体状的酸性氟化钾 ( $KF \cdot HF$ )。接着，在上盖 11 和电解槽 2 之间夹入密封材料，用上盖 11 以螺纹结合等方式将电解槽 2 密封住。然后，将 HF 供给管道加热到约  $40^{\circ}\text{C}$ ，将既定量的气体状的无水氟化氢从 HF 导入口 26 导入事先填充的  $KF \cdot HF$  中，通过沸腾而得到熔融的  $KF \cdot 2HF$  液。再有，配设有加热器 12 和保温材料、加压或减压机构等的气体管道 50，并收放于壳体 1 内。一旦进行电解，原料 HF 就会减少。HF 的供给方法有间歇式和连续式的，工业上主要采用后者。所谓间歇式，是指已知电解液 3 的重量减少，只补给其减少部分的 HF 的方法。另一方面，所谓连续式，就是反复重复以下动作的方法，即由附设于阴极室 7 内的图中未示出的液面探针，检测电解  
20 液 3 的 HF 温度降低而引起的液面下降，打开附设于 HF 供给管道上的图中未示出的电磁阀（不检测压力变动所引起的阴极室 7 的液面变动的电磁阀），HF 从上盖 11 自动地供给。因此，电解液 3 的液面缓缓上升，在接触到上述图中未示出的液面探针时发出信号，该电磁阀自动关闭。设于阴极室 7 中的图中未示出的液面探针与设于阴极室 7 内的  
25 液面探针 9 在电气上是独立的，在产生压差变动的场合，特别是即使在图 6 所示的阴极室 7 内的氢气压力升高的状态下，仍然这样进行动作，即在切断电源 13 的同时关闭 HF 供给管道的电磁阀，HF 供给停止。

由加热器 12 将电解槽内加热至 90℃左右,使  $KF \cdot 2HF$  液熔融,就可以电解。通过电解,在阳极室 5 及阴极室 7 一侧充满了生成的氟气和氢气,通过由压力维持机构 50 导入的气体进行挤压,从气体发生口 16、14 排出。从阳极室 5 排出来的氟气通过空塔 23、吸收塔 24、5 过滤塔 25 之后,作为去除了微粒的高纯度氟气供给加压或减压系统。

此时,由液面探针 8、9 检测阳极室 5 和阴极室 7 内的电解液 3 的液面水平,在液面水平发生异常の場合,如前所述,适当地开关电磁阀 51、52、53、54、55、56、57、58,将电解槽 2 内的液面水平始终控制在一定范围内。因此,可以持续稳定的电解,稳定地供给高纯度的氟气。10

接下来,就本发明的氟气发生装置的其它实施方式例,参照图 7,图 8 进行说明。还有,和图 1 至图 6 相同的部件标记相同的符号,不再详细说明。

用于本实施方式例的氟气发生装置的电解槽 72,是用对氟气具有耐腐蚀性,对电解过程中 70~90℃的温度也能够耐受的具有耐热性的聚四氟乙烯树脂等氟系树脂制成方筒状,至少有一个侧面用聚四氟/全氟代烷基乙烯醚共聚物、三甲基戊烯树脂等的任意一种制成。电解槽 72,用氟系树脂制成的块体,通过凿穿加工等加工成如图 7 所示的具有把手 73 及隔板 76,能够收装电解液 3 的电解槽 72 的形状,一体地形成如图 7 所示的形状。而且,最好是至少有一个侧面是开口的形状。在此开口部分,把用聚四氟/全氟代烷基乙烯醚共聚物或三甲基戊烯等透明树脂制成的板 75 拧紧在设于此开口部分的许多螺纹孔 74 上,故可以将电解槽 72 封闭,还可以看到电解槽 72 的内部。此时,为了提高其紧密性,最好将氟系树脂的密封材料夹在电解槽 72 的主体和板 75 之间。还有,把由聚四氟/全氟代烷基乙烯醚共聚物或三甲基戊烯等透明树脂制成的板 75 和相同尺寸的不锈钢等金属框接触,而且,用螺钉从其上拧紧,便可以提高与电解槽 72 的侧面接触的由聚四氟/全氟代烷基乙烯醚共聚物或三甲基戊烯等透明树脂制成的板 75 的密合性。而且,象这样,由于在侧面的一部分上的开口部分开关自由,故电极 4、6 和成为电解液 3 的混合熔融盐的更换容易进行。15 20 25 30

电解槽 72 被隔板 76 分离成阳极室 5 和阴极室 7,该隔板用和电解槽 72 相同的树脂制成,各室配置由 Ni 制成的电极作为阳极 4 和阴



极 6。电解槽 72 的上面设有对阳极室 5 及阴极室 7 内加压的压力维持机构 50 的净化气体出入口 15、17；从阳极室 5 产生的氟气的发生口 16；从阴极室 7 产生的氢气的发生口 14。而且，电解槽 72 还设有加热电解槽 72 内部的温度调节机构。温度调节机构由紧贴于电解槽 72 主体周围的加热器 12；与该加热器 12 相连，可以进行一般的 PID 控制的温度控制器（图示省略）；设于阳极室 7 内的热电偶 10 构成，控制着电解槽 72 内的温度。而且，在加热器 12 的周围设有保温材料 77。另外，加热器 12 可以是带状物、镍铬合金线等，虽然对形状没有特殊限定，但最好制成如图 8 所示形状的箱形加热器。这样，便能够收放电解槽 72，可正确地进行电解槽 72 内的温度控制。

在本实施方式例的氟气发生装置中，阳极 4 和阴极 6 使用 Ni。由于把 Ni 作为阳极 4，故由石墨和氟气反应生成的  $CF_4$  不会混入，可以生成高纯度的氟气。而且，也能够防止石墨电极特有的极化现象、即阳极效应的发生。而且，若阴极 6 也使用 Ni，则在 Ni 表面生成的氢氧化物和氧化物会使表面能比铁阴极的少，生成的氢气的气泡变大，可以防止和氟气的混合。再者，通过把阳极 4 和阴极 6 的电极形状制成例如象钻孔、多孔金属网那样，可以更进一步抑制氟气和氢气的混合。据此，可以拉近阳极和阴极之间的距离，可以使电解槽小型化。

本实施方式例的氟气发生装置，首先，对用氟系树脂制成的块体进行凿穿加工，加工成如图 7 所示的具有把手 73，侧面的一侧开口，在其大致中央有能够将电解槽 72 的内部分成两部分的隔板 76 的电解槽 72 的形状。在其上面设有气体发生口 14、16 及净化气体出入口 15、17，同时安装有 Ni 制的阳极 4 和阴极 6。在各室 5、7 内，安装有检测液面水平的长短不同的一对液面探针 8、9。然后，填充粉体状  $KF \cdot HF$ 。接下来，在开口部分的侧面形成许多的螺纹孔 74，在其上面夹入密封材料，用螺钉把由聚四氟/全氟代烷基乙烯醚共聚物或三甲基戊烯等透明树脂制成的板 75 拧紧。再有，在阴极室 7 安装控制电解液 3 的温度用的热电偶 10。然后，通过使既定量的无水氟化氢沸腾来调制电解液 3。接下来，配设加热器 12 和保温材料 77、压力维持机构 50 等的气体管道等，收放于壳体内。

而且，如前所述，由加热器 12 将电解槽 72 内部加热到  $90^\circ\text{C}$  左右，使  $KF \cdot 2HF$  体系混合盐熔融，可以电解。通过电解，在阳极室 5 及阴

极室 7 一侧充满了生成的氟气及氢气，通过由压力维持机构 50 导入的气体进行挤压，从气体发生口 16、14 排出。从阳极室 5 排出来的氟气经空塔 23、吸收塔 24 和过滤塔 25 之后，作为除去了微粒的高纯度的氟气供给。

5 此时，由液面探针 8、9 检测阳极室 5 和阴极室 7 内的电解液 3 的液面水平，在液面水平发生异常的情况下，如前所述，适当地开关电磁阀 51、52、53、54、55、56、57、58，将电解槽 72 内的液面水平始终控制在一定水平。因此，可持续稳定的电解，可以稳定地供给高纯度的氟气。

10 在这里，电解液 3 若进行长时间的电解，由于电解时生成的淤浆、即氟化镍 ( $\text{NiF}_2$ ) 悬浮而变得浑浊，这可以通过电解槽 72 的透明板 75 看到。若  $\text{NiF}_2$  蓄积起来，则电解液 3 的电阻增大，难以继续进行电解。此时，要更换电解液 3。而且，Ni 电极消耗显著时要进行电极更换。

象以上那样产生的高纯度的氟气如图 7 所示，通过和图 1 一样的  
15 设于下游侧的加压管道 40 或减压管道 31 调整成既定压力，贮藏于缓冲罐 35 等内。因此，在必要时，可以随时分别从供给口 38、49 供给必要的量，可以设置在半导体工场等的生产线上。据此，可以容易地用于半导体制品等的清洗。而且，本发明的氟气发生装置由于体积小，可以在生产线上使用，故对设置场所等没有限制，所以除了半导体制造工程之外，还可用于各种材料的表面处理等。例如，可以适用于纸张和布匹等的表面改性，赋予其斥水性和亲水性。

#### 产业上的可利用性

25 本发明的氟气发生装置能够稳定地生成高纯度的氟气。而且，能够防止电解液从电解槽泄漏。还可以防止生成的氟气的泄漏。另外，由于是可以作为在生产线上使用的氟气发生装置，故不需要象以往那样贮藏危险的氟气储气瓶。正因为如此，除了在半导体制造领域使用之外，还可用于各种材料的表面处理等。

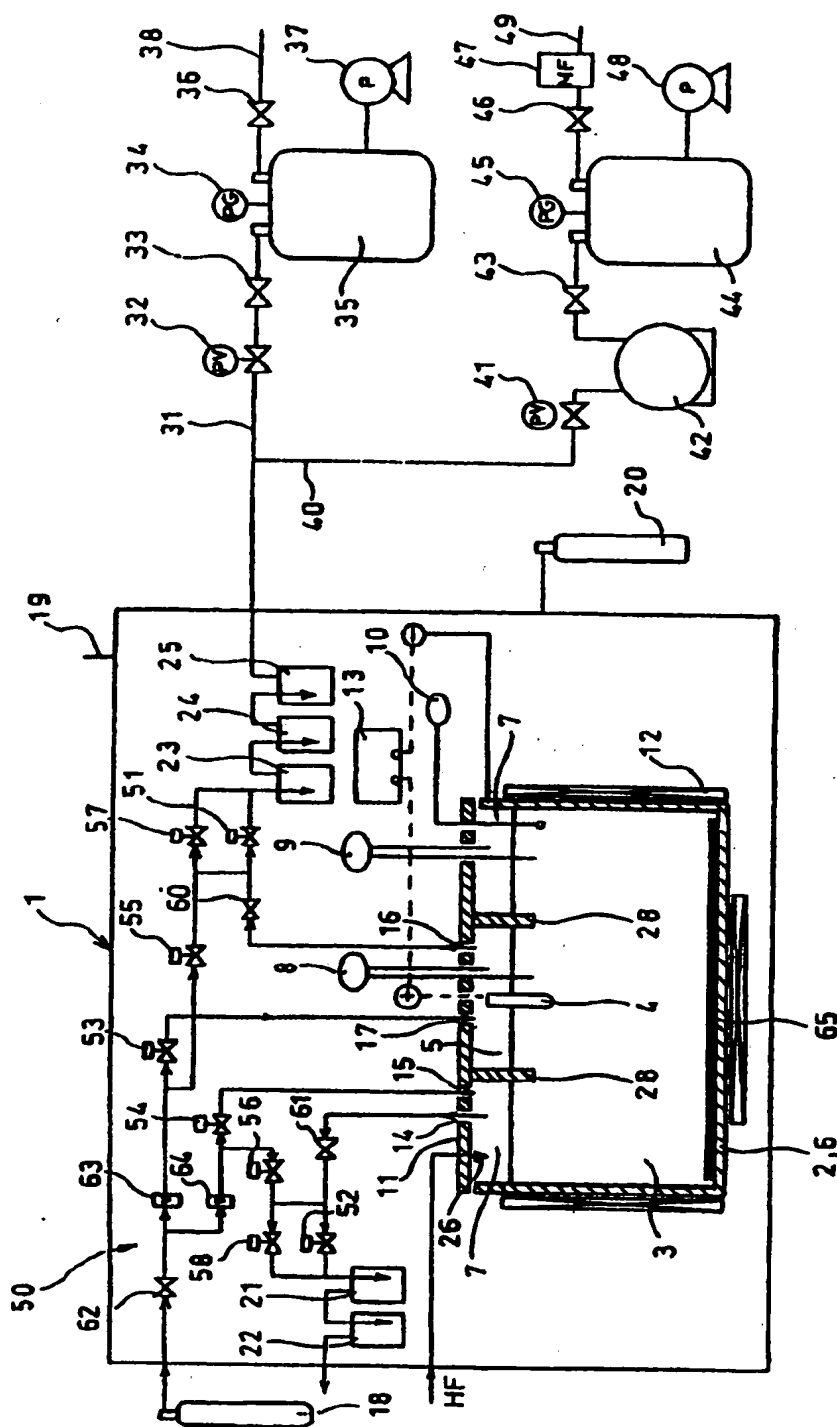
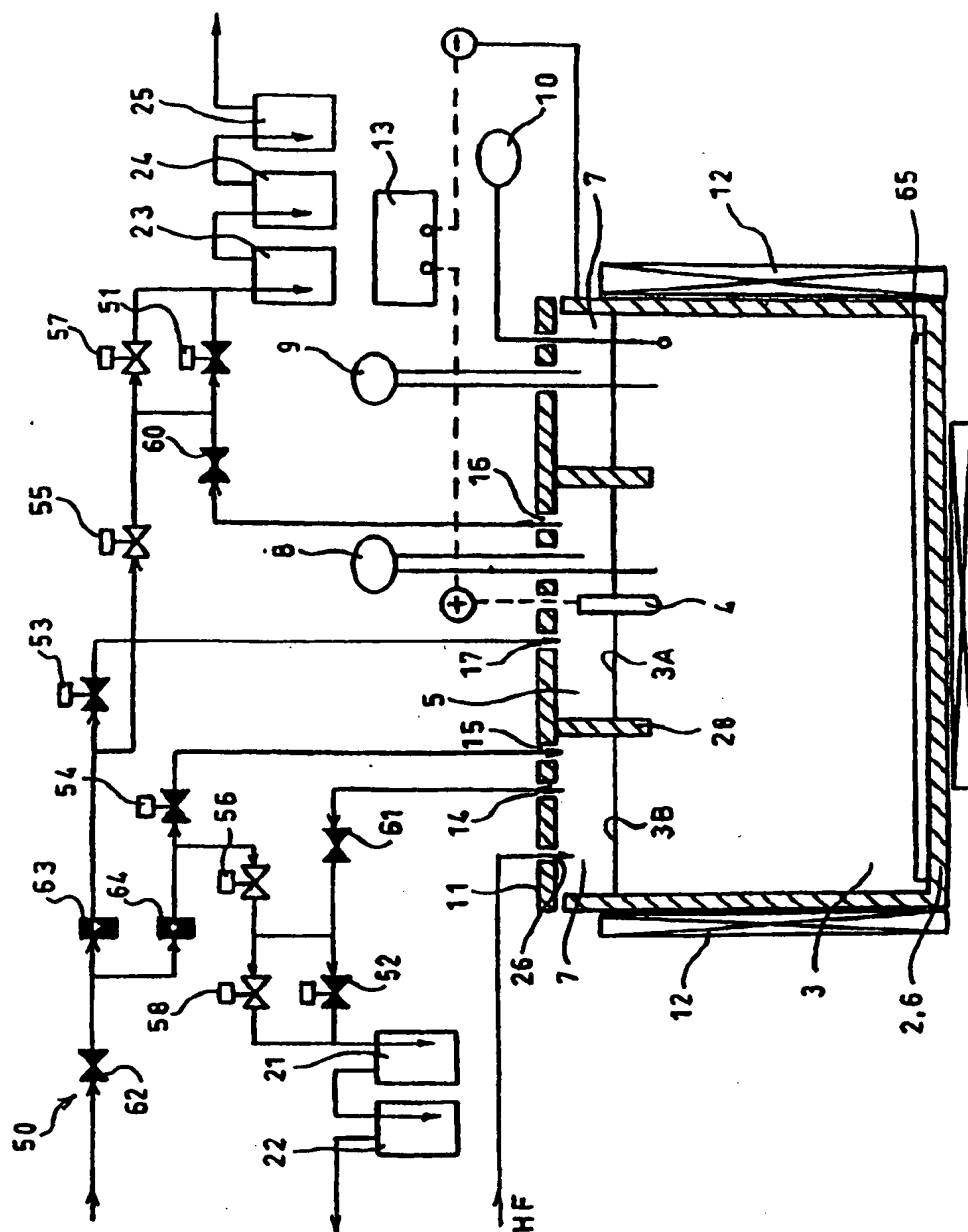
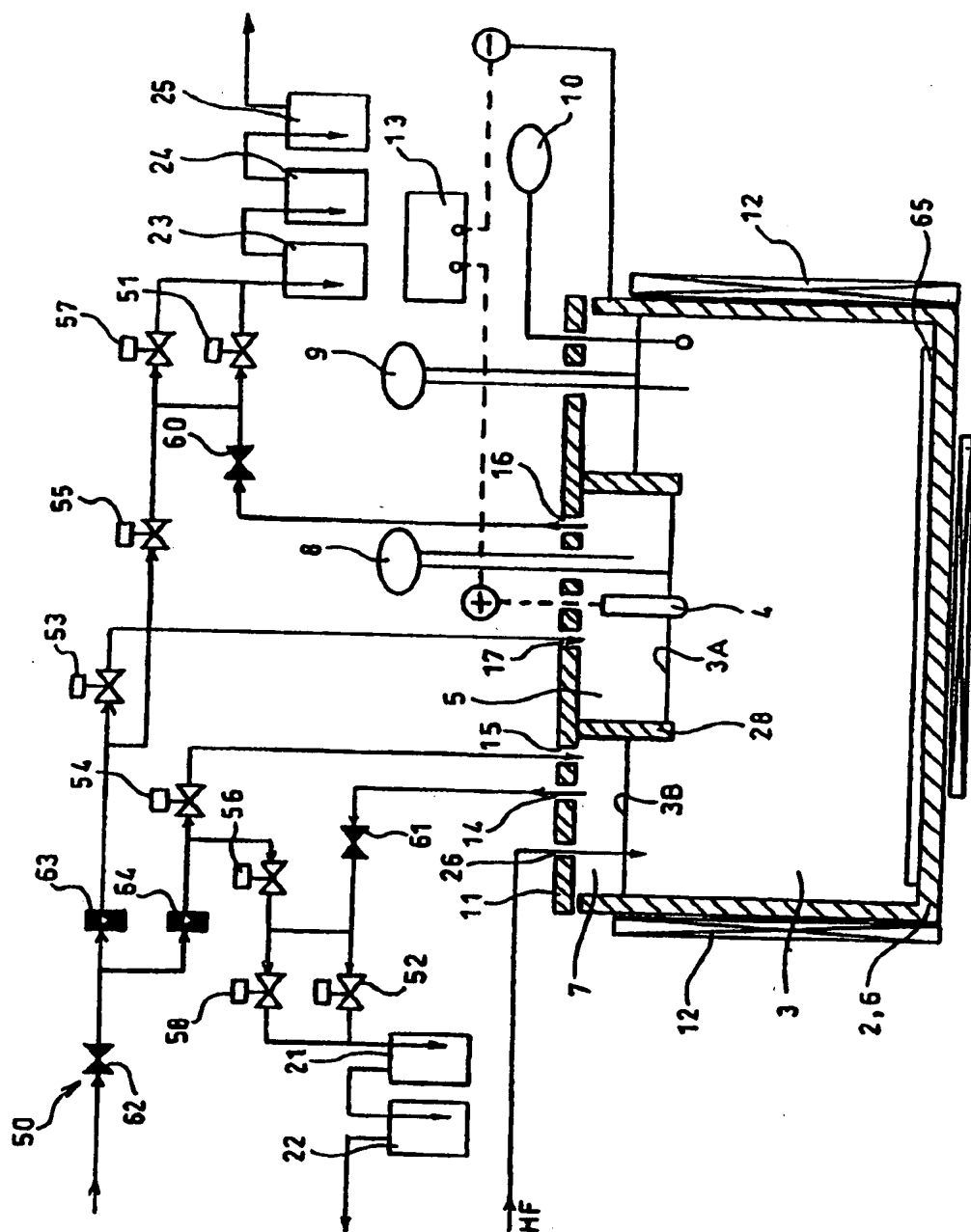
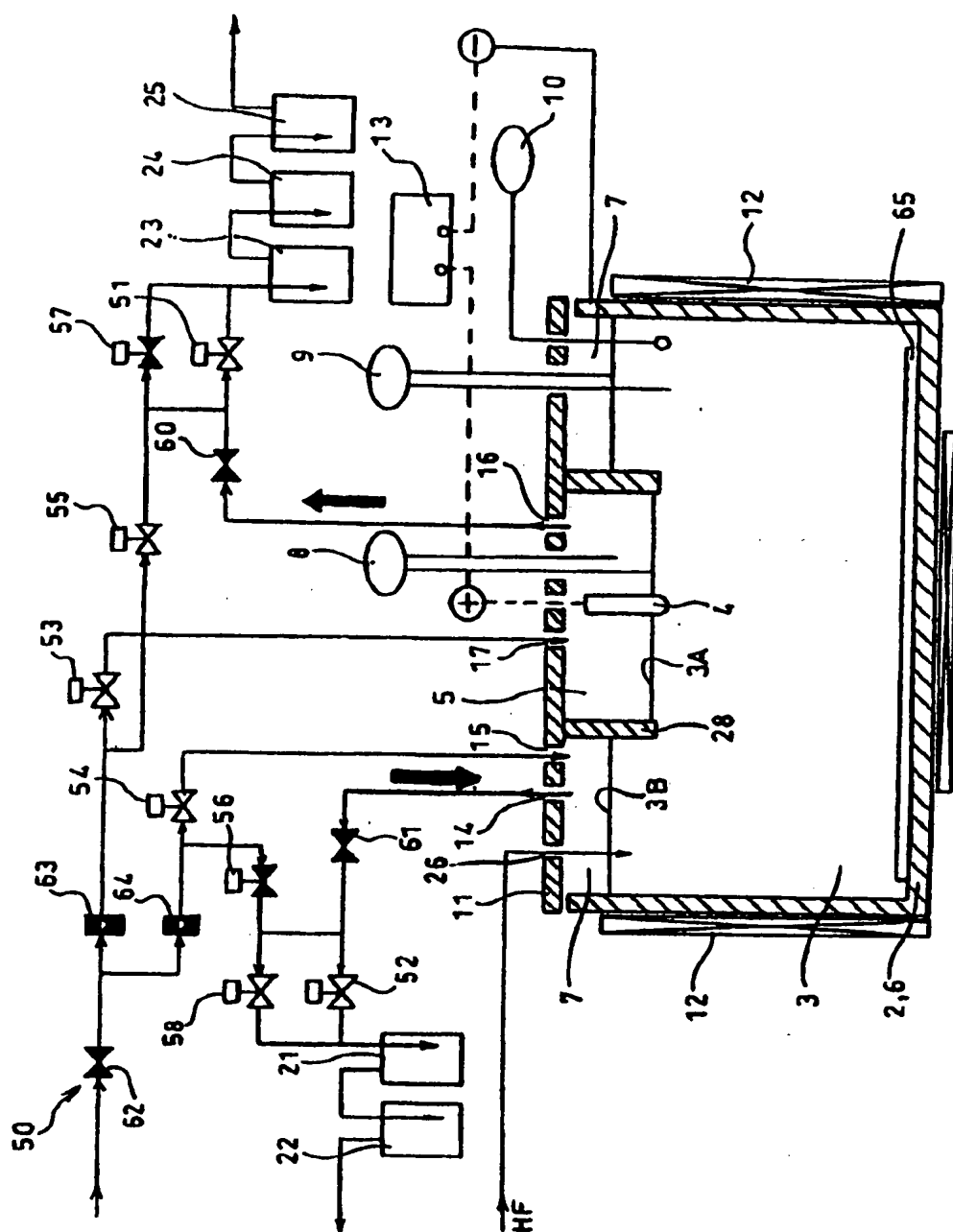


图 1



2





4. 圖

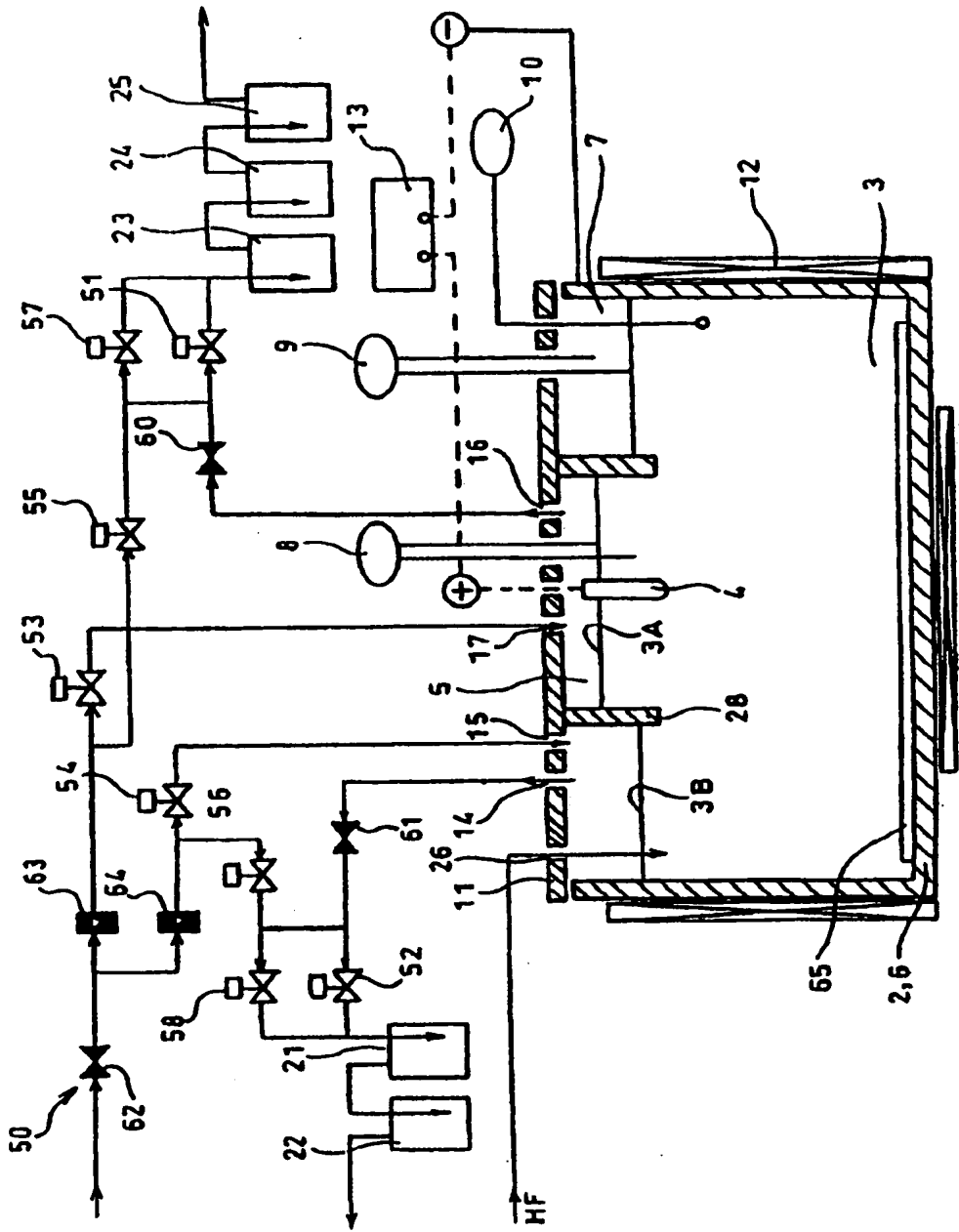
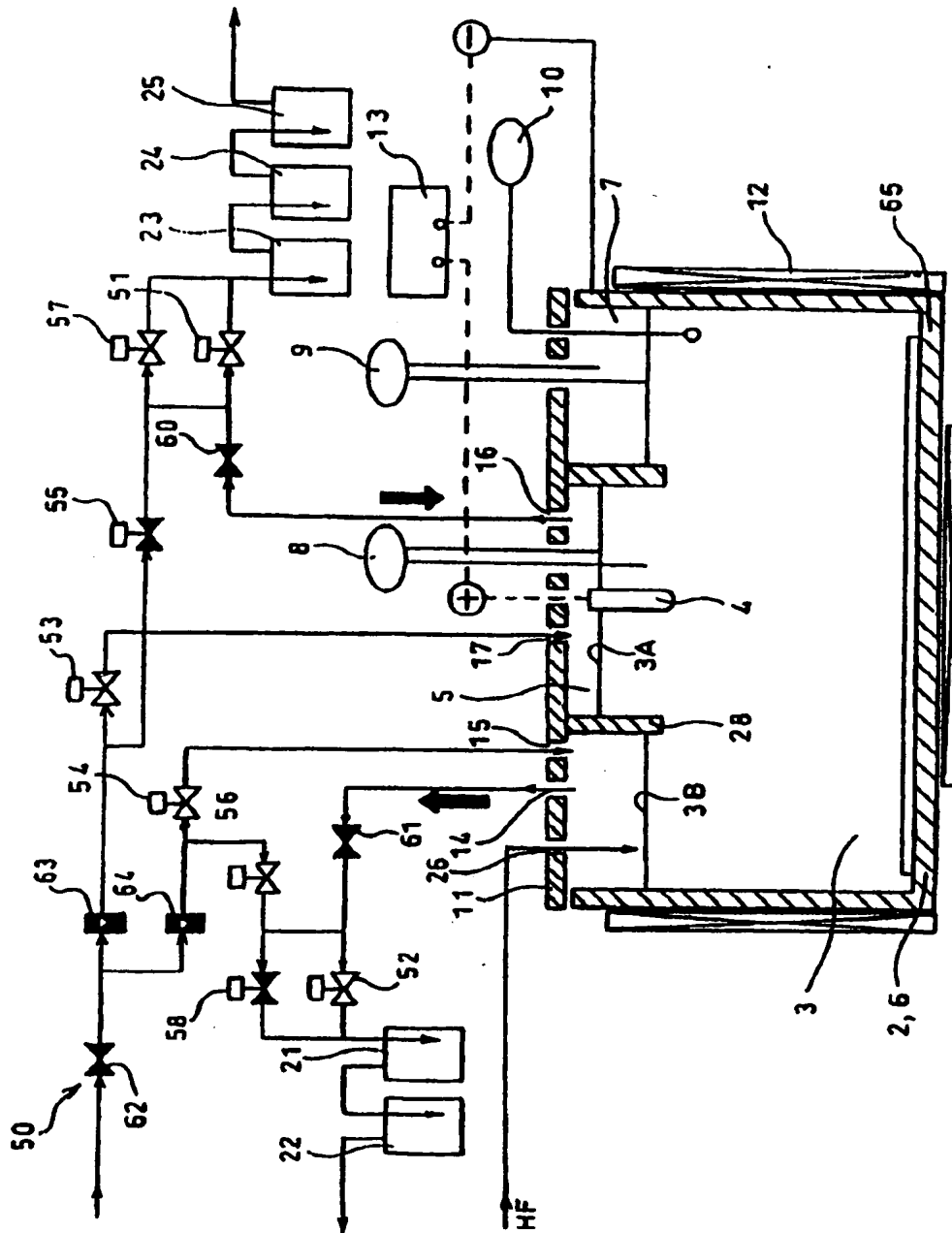


图 5



6



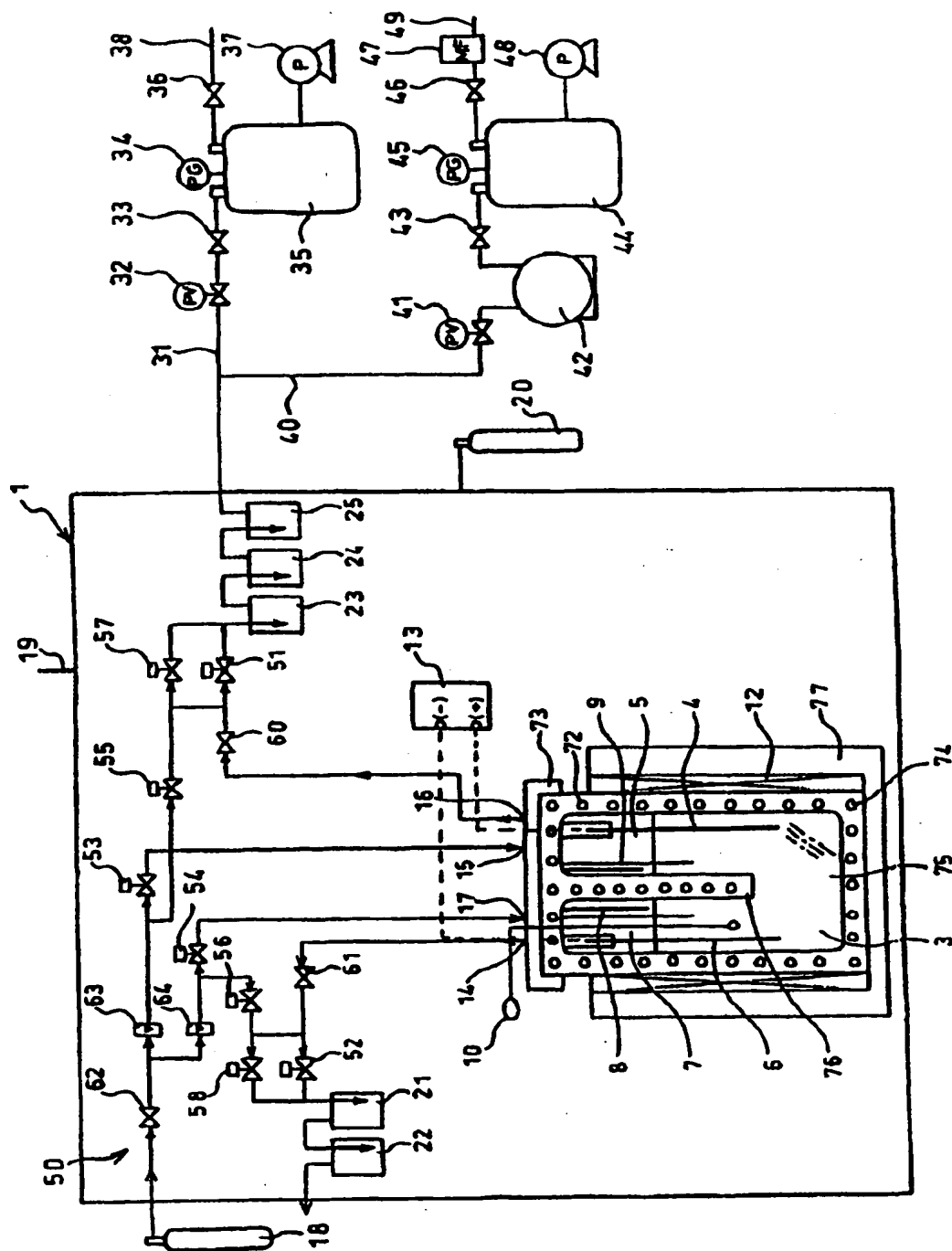


图 7

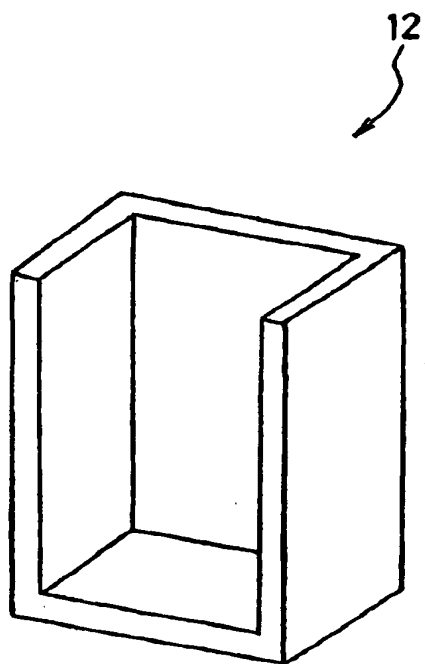


图 8

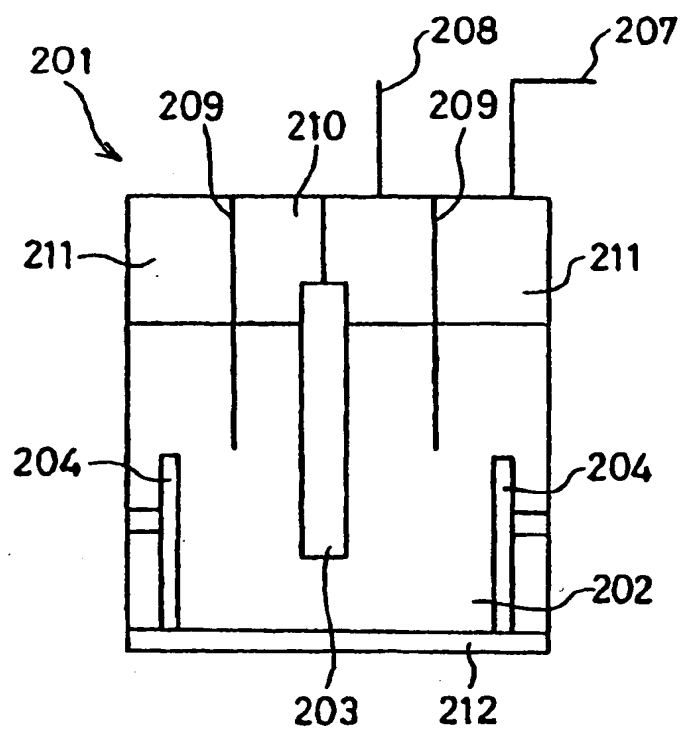


图 9